

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-237704

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月31日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
G 0 3 C 1/015		G 0 3 C 1/015	
1/035		1/035	H
1/047		1/047	
1/06	5 0 2	1/06	5 0 2
1/10		1/10	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-293987

(22) 出願日 平成10年(1998)10月15日

(31) 優先権主張番号 特願平9-345605

(32) 優先日 平 9 (1997)12月15日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 占部 茂治

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外4名)

(54) 【発明の名称】 平板状ハロゲン化銀乳剤の製造法

(57) 【要約】

【課題】増感色素の被覆率を多くしても平板粒子の凝集が防がれた平板状ハロゲン化銀乳剤の製造法を提供する。

【解決手段】分散媒とハロゲン化銀平板状粒子からなる感光性ハロゲン化銀乳剤の製造法において、バギー法によって測定された分子量分布において、分子量28万以上の成分を30%以上含む石灰処理骨ゼラチンの存在下で製造されることを特徴とする平均アスペクト比が3以上の平板状ハロゲン化銀乳剤の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分散媒とハロゲン化銀平板状粒子からなる感光性ハロゲン化銀乳剤の製造法において、パギー法によって測定された分子量分布において、分子量28万以上の成分を30%以上含む石灰処理骨ゼラチンの存在下で製造されることを特徴とする平均アスペクト比が3以上の平板状ハロゲン化銀乳剤の製造法。

【請求項2】 分子量28万以上の成分を35%以上含む石灰処理骨ゼラチンの存在下で製造される請求項1に記載の平板状ハロゲン化銀乳剤の製造法。

【請求項3】 該ゼラチンが乳剤製造工程の化学増感終了以前に添加されることを特徴とする請求項1及び2に記載の平板状ハロゲン化銀乳剤の製造法。

【請求項4】 該ゼラチンが架橋剤で架橋されていることを特徴とする請求項1、2及び3に記載の平板状ハロゲン化銀乳剤の製造法。

【請求項5】 該平板粒子に増感色素が吸着され、その被覆率が60%以上であることを特徴とする請求項1、2、3及び4に記載の平板状ハロゲン化銀乳剤の製造法。

【請求項6】 該平板粒子に増感色素が吸着され、その被覆率が60%以上であり、該平板状粒子の平均アスペクト比が5以上であることを特徴とする請求項1、2、3、4及び5に記載の平板状ハロゲン化銀乳剤の製造法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化銀乳剤、特に写真用ハロゲン化銀平板粒子乳剤の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】平板状ハロゲン化銀粒子（以下「平板状粒子」という）は、その写真特性として

1) 体積に対する表面積の比率（以下比表面積という）が大きく、多量の増感色素を表面に吸着させることができる為、固有感度に対して、色増感感度が相対的に高い。

2) 平板状粒子を含む乳剤を塗布し、乾燥した場合、その粒子が支持体表面に平行に配列する為塗布層の厚さを薄くでき、その写真感光材料のシャープネスが良い。

3) レントゲン写真システムでは、平板状粒子に増感色素を加えると、ハロゲン化銀クロスオーバー光を顕著に減少させることができ、画質の劣化を防止できる。

4) 光散乱が少なく、解像力の高い画像が得られる。

5) ブルー光に対する感度が低い為、緑感光層または、赤感光層に用いた場合に乳剤中からイエローフィルターを除去できる。この様に多くの利点を有する為、従来から高感度の市販感光材料に用いられてきている。特公平6-44132号、特公平5-16015号には、アスペクト比8以上の平板状粒子乳剤が開示されている。こ

こでいうアスペクト比とは、平板粒子の厚さに対する直径の比率で示される。さらに粒子の直径とは、乳剤を顕微鏡または電子顕微鏡で観察した時、粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径を指すものとする。また厚みは平板状ハロゲン化銀を構成する二つの平行な面の距離で示される。また、特公平4-36374号には、緑感光乳剤層、赤感光乳剤層の少なくとも一層に、厚さ0.3 μ 未満、直径0.6 μ 以上である平板状粒子を用いることにより、鮮鋭度と感度及び粒状性を向上させたカラー写真感光材料が開示されている。しかるに近年、ハロゲン化銀感光材料の高感度化及び小フォーマット化が進み、より高感度で画質の改良されたカラー感光材料が強く望まれている。その為、より高感度で、より粒状性の優れたハロゲン化銀粒子乳剤が要求されており、従来の平板状ハロゲン化銀乳剤では、これらの要求に応えるには、不十分であり、より一層の性能向上が望まれている。

【0003】また、アスペクト比の大きい平板粒子ほど比表面積が大きくなるので上記の平板粒子の利点を大きく活用する事ができる。即ちより大きい表面積により多くの増感色素を吸着させる事により、1粒子当たりの光の吸収量を多くする事により高感度を得る事を可能にする。この様に、より高いアスペクト比の平板粒子により多くの色素を吸着させる事が必要であるが、その際平板粒子の凝集と言う大きな問題が生ずる。凝集とは、二つ以上の平板粒子が集まって二次粒子を形成する現象を言い、この凝集が起こると粒状性の悪化、現像後の濃度低下、かぶりの上昇等の写真性能の低下を惹起する。凝集は平板粒子の主表面同士が合着する現象で、平板粒子のアスペクト比が高い程、吸着色素量が多い程即ち吸着色素の粒子表面の被覆率が高い程起こり易い。

【0004】欧州特許第603804号に鎖長をのばした酸処理ゼラチンが開示されている。該特許では酸処理ゼラチンがアルカリ処理ゼラチンに比べ、低分子量成分が多くその欠点をゼラチン分子鎖を架橋する事によりなくそうとするものである。その際架橋剤はゼラチンのアミノ基同士を架橋する架橋剤、例えばbis-(vinyl sulfonyl)化合物であった。酸処理ゼラチンはハロゲン化銀乳剤粒子の形成及びその化学増感において、アルカリ処理ゼラチンに比べ還元性が強くまた不純物も多い為、好ましい写真的特性が得られない欠点を有する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、吸着色素の被覆率の高い平板粒子の凝集が防がれた平板粒子状ハロゲン化銀粒子から感光性ハロゲン化銀乳剤の製造法を提供する事にある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、次項によって達成された。

【0007】(1)分散媒とハロゲン化銀平板状粒子から

なる感光性ハロゲン化銀乳剤の製造法において、パギー法によって測定された分子量分布において、分子量28万以上の成分を30%以上含む石灰処理骨ゼラチンの存在下で製造される、平均アスペクト比が3以上の平板状ハロゲン化銀乳剤の製造法。

(2) 分子量28万以上の成分を35%以上含む石灰処理骨ゼラチンの存在下で製造されることを特徴とする上記(1)に記載の平板状ハロゲン化銀乳剤の製造法。

(3) 該ゼラチンが乳剤製造工程の化学増感終了以前に添加される事を特徴とする上記(1)及び(2)に記載の平板状ハロゲン化銀乳剤の製造法。

(4) 該ゼラチンが架橋剤で架橋されている事を特徴とする上記(1)～(3)に記載の平板状ハロゲン化銀乳剤の製造法。

(5) 該平板粒子に増感色素が吸着され、その被覆率が60%以上である事を特徴とする上記(1)～(4)に記載の平板状ハロゲン化銀乳剤の製造法。

(6) 該平板粒子に増感色素が吸着され、その被覆率が60%以上であり、該平板状粒子の平均アスペクト比が5以上である事を特徴とする上記(1)～(5)に記載の平板状ハロゲン化銀乳剤の製造法。

【0008】本発明における平板状ハロゲン化銀粒子(以下、「平板粒子」という)とは、2つの対向する平行な主表面を有し該主表面の円相当直径(該主表面と同じ投影面積を有する円の直径)が主表面の距離(即ち粒子の厚み)より2倍以上大きな粒子をいう。本発明の平板粒子を有する乳剤の平均粒子直径/粒子厚み比(平均アスペクト比)は3～100が好ましく、5～60である事がさらに好ましく、さらに8から50が好ましい。ここに、平均粒子直径/粒子厚みとは、全平板粒子の粒子直径/厚み比を平均することにより得られるが簡便な方法としては、全平板粒子の平均直径と、全平板粒子の平均厚みとの比として求める事も出来る。本発明のハロゲン化銀乳剤における全ハロゲン化銀粒子の投影面積に占める平板粒子の比率は50%以上、より好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上である。

【0009】本発明の平板粒子の直径(円相当)は0.3～20 μ m、好ましくは0.5～15 μ m、さらに好ましくは0.5から10 μ mである。粒子厚みは0.5 μ m以下、好ましくは0.4 μ m、さらに好ましくは0.06～0.3 μ mである。本発明に於ける粒子直径、粒子厚みの測定は米国特許第4,434,226号に記載の方法の如く粒子の電子顕微鏡写真より求める事ができる。即ち粒子の厚みの測定は、参照用のラテックスとともに粒子の斜め方向から金属を蒸着し、そのシャドウの長さを電子顕微鏡写真上で測定し、ラテックスのシャドウの長さを参照にして計算する事により容易に知ることができる。

【0010】本発明の平板粒子は、その主表面が(111)と(100)の二つに大別される。(111)面を

主表面にする平板粒子は、1枚の双晶面か2枚以上の平行な双晶面を有するハロゲン化銀粒子の総称である。双晶面とは(111)面の両側ですべての格子点のイオンが鏡像関係にある場合にこの(111)面の事をいう。この平板粒子は上から見た時に三角形状、六角形状もしくはこれらが丸みを帯びた形状をしており、三角形状のものは三角形の、六角形状のものは六角形の、丸みを帯びた平板粒子はそれぞれの角が丸くなった形の互いに平行な外表面を有している。

【0011】(111)主表面型平板粒子の製法としては、米国特許第4,434,226号、同4,439,520号、同4,414,310号、同4,433,048号、同4,414,306号、同4,459,353号等にその製法及び使用技術が開示されている。また特開平6-214331号に開示されているように、いったん核形成をして種晶乳剤を得た後、それを成長に都合の良い様に、pH、pAg等の条件を設定して、銀及びハロゲン溶液を添加して成長せしめ、平板粒子を形成する事もできる。また、好ましい一つの方法として、保護コロイド水溶液を保持する反応容器に銀塩水溶液とハライド水溶液を添加するかわりにハロゲン化銀微粒子を添加して平板粒子を形成する。この方法については、米国特許第4,879,208号、特開平1-183644号、同2-4435号、同2-43535号、同2-68538号にその技術が開示されている。また平板粒子形成におけるヨウ素イオンの供給法として、微粒子ヨウ化銀(粒子径0.1 μ m以下、好ましくは0.06 μ m以下)乳剤を添加しても良く、この際、ヨウ化銀微粒子の供給法として米国特許第4,879,208号に開示されている製造法を用いる事が好ましい。

【0012】本発明は、単分散平板粒子の製造法として用いる事が好ましい。これに関しては、特開昭63-11928号、特公平5-61205号に単分散六角形平板状粒子が、特開平1-131541号には円形単分散平板状粒子が開示されている。また特開平2-838号には全投影面積の95%以上が主表面に平行な2枚の双晶面を持つ平板状粒子で占められており、かつ該平板状粒子のサイズ分布が単分散である乳剤が開示されている。欧州特許第514742A号には、ポリアルキレンオキサイドブロックコポリマーを用いて調製された粒子サイズの変動係数が10%以下の平板状粒子乳剤が開示されている。

【0013】本発明は塩化銀或いは塩化銀の含有率の高い(111)平板粒子の製造法として好ましいが、該平板粒子に関しては下記の特許に開示されている。米国特許第4,414,306号、同第4,400,463号、同第4,713,323号、同第4,783,398号、同第4,962,491号、同第4,983,508号、同第4,804,621号、同第5,389,509号、同第5,217,858号、同第5,46

0, 934号。

【0014】本発明は高臭化銀(111)平板粒子の製造法として好ましいが、該平板粒子に関しては下記の特許に記載されている。米国特許第4, 425, 425号、同第4, 425, 426号、同第4, 434, 226号、同第4, 439, 520号、同第4, 414, 310号、同第4, 433, 048号、同第4, 647, 528号、同4, 665, 012号、同第4, 672, 027号、同第4, 678, 745号、同第4, 684, 607号、同第4, 593, 964号、同第4, 722, 886号、同第4, 722, 886号、同第4, 755, 617号、同第4, 755, 456号、同第4, 806, 461号、同第4, 801, 522号、同第4, 835, 322号、同第4, 839, 268号、同第4, 914, 014号、同第4, 962, 015号、同第4, 977, 074号、同第4, 985, 350号、同第5, 061, 609号、同第5, 061, 616号、同第5, 068, 173号、同第5, 132, 203号、同第5, 272, 048号、同第5, 334, 469号、同第5, 334, 495号、同第5, 358, 840号、同第5, 372, 927号。

【0015】本発明は(100)平板粒子の製造法としても好ましいが、該平板粒子に関しては、下記の特許に記載されている米国特許第4, 386, 156号、同第5, 275, 930号、同第5, 292, 632号、同第5, 314, 798号、同第5, 320, 938号、同第5, 319, 635号、同第5, 356, 764号、欧州特許第569, 971号、同第737, 887号、特開平6-308648号、特開平9-5911号。

【0016】平板粒子のハロゲン組成としては、ヨウ臭化銀、塩ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、ヨウ臭塩化銀、塩臭化銀、塩化銀である。本発明の平板粒子のハロゲン組成に関する構造については、X線回折、EPMA(XMAという名称もある)法(電子線でハロゲン化銀粒子を走査して、ハロゲン化銀組成を検出する方法)、ESCA(X線を照射して粒子表面から出てくる光電子を分光する方法)等を組み合わせる事により確認する事ができる。本発明において粒子表面とは、表面より50Å程度の深さまでの領域を表し、そのハロゲン組成は通常ESCA法により測定できる。粒子内部とは、上記の表面領域以外の領域をいう。

【0017】本発明に用いられるゼラチンは、その分子量分布が分子量28万以上の成分を30%以上、好ましくは35%以上含むアルカリ処理骨ゼラチンである。ゼラチンはコラーゲン組織をアルカリまたは酸によりその構造を分解して水溶性を付与したものであるが、石灰処理ゼラチンの場合は、その分子量に基づいて、ザブ α (低分子量)、 α (分子量10万)、 β (分子量20万)、 γ (分子量30万)及び大高分子部分(ボイド;

分子量30万より大)からなる。それぞれの成分の比率、即ち分子量分布は、国際的に決められたPAGI法によって測定される。この測定によって写真用に用いられる、等電点5.0の石灰処理骨ゼラチンの測定したところ、分子量28万以上、即ち γ とボイドの和の全体に占める割合は21%であった。本発明のゼラチンにおいては、好ましくはこの γ とボイド成分の和が30%以上、より好ましくは35%、特に好ましくは37%以上を占める。

【0018】本発明のゼラチンの製造法としては下記の二つに大別される。

1. ゼラチンの架橋を行わない方法。石灰処理ゼラチンは、原料骨のカルシウムを除去した後、石灰処理漬けしてコラーゲン構造をほぐし、その後温水で抽出し、乾燥して製造される。一般には抽出番数を1~7段階として抽出が行われ、抽出温度は抽出番数と共に上昇させていく。その際抽出温度と時間を調節する事により、出来上がったゼラチンの分子量分布を制御する事ができる。本発明のゼラチンはこの抽出条件を検討して調製する事ができる。

【0019】2. ゼラチン架橋剤を用いる方法。本発明で用いられるゼラチンは、ゼラチンを架橋したものである。架橋方法としては酵素によって、ゼラチン分子間の架橋する方法と、架橋剤を添加して架橋剤がゼラチン分子間に化学結合を作ってゼラチン分子を架橋する方法との二つがある。本発明で用いられる酵素による方法の代表的な方法として、トランスグルタミナーゼで架橋されたゼラチンについて述べる。トランスグルタミナーゼ酵素は蛋白質であるゼラチンの、グルタミン残基の γ -カルボキシアミド基と各種一級アミンとの間のアシル転移反応を触媒する機能によってゼラチンを架橋する事ができる。トランスグルタミナーゼは動物由来、植物由来、微生物由来のものが有り例えば、動物由来のものとしては、モルモットの肝臓等の哺乳類の臓器、血液より抽出したもの、また植物由来のものとしては、エンドウ豆より抽出、微生物由来のものとしては放線菌より抽出されている。本発明ではトランスグルタミナーゼ活性を示すものであれば、どの様な起源のものも好ましく用いる事ができる。本発明のゼラチンとしては、この酵素で架橋されたゼラチンを特に好ましく用いることができる。

【0020】本発明のトランスグルタミナーゼは、例えばClark等の方法(Archives of Biochemistry and Biophysics, 79, 338 [1959])、Connel等の方法(J. Biological Chemistry, 246, [1971])、特開平4-207149号記載の方法、特開平6-30770号記載の方法のいずれで合成されたものでも好ましく用いる事ができる。これらのトランスグルタミナーゼとしては商品名アクテバ(味の素(株)製)があげられる。本発明のトランスグルタミナーゼ活性は、ベンジルオキシカルボニルLグルタミニルグリシンとヒドロキシアミンを反応さ

せ、生成したヒドロキサム酸の量を求める事により測定できる。この測定により1分間に 1×10^{-6} モルのヒドロキサム酸を生成するトランスグルタミナーゼ活性を1ユニット(unit)とする。本発明のトランスグルタミナーゼは、使用されるゼラチンによって異なるが、ゼラチン1gに対して 1×10^{-6} モル以上のヒドロキサム酸を生成する量を添加するのが好ましく、特に好ましくは 1×10^{-5} モル以上のヒドロキサム酸を生成するのが好ましい。

【0021】本発明に用いられる架橋されたゼラチンに用いられる架橋剤として、これまでゼラチンの硬化剤として知られている架橋剤は全てこれを使用する事ができる。以下にその代表的な化合物をあげる。

A. 無機架橋剤(無機硬膜剤)

カチオン性のクロム錯体；錯体の配位子としてはヒドロキシル基、シュウ酸基、クエン酸基、マロン酸基、乳酸塩、酒石酸塩、コハク酸塩、酢酸塩、ギ酸塩、硫酸塩、塩化物、硝酸塩。

アルミニウム塩；特に硫酸塩、カリみょうばん、アンモニウムみょうばん。上記の化合物はゼラチンのカルボキシル基を架橋する。

【0022】B. 有機架橋剤(有機硬膜剤)

1. アルデヒド系架橋剤；もっともよく使われるのはホルムアルデヒドである。またジアルデヒドでも有効な架橋ができ、その例としてはグリオキザール、スクシナルデヒド、特にグルタルアルデヒドが有効である。ジグリコアルデヒドや種々の芳香族ジアルデヒド、またジアルデヒドスターチ、植物ガムのジアルデヒド誘導体も本発明の架橋に用いられる。

2. N-メチロール化合物及びその他の保護されたアルデヒド架橋剤；ホルムアルデヒドと種々の脂肪族直鎖或いは環状のアミド、尿素、含窒素ヘテロ環との縮合によって得られるN-メチロール化合物。具体的には2, 3-ジヒドロキジオキサン、ジアルデヒドとそのヘミアセタールの酢酸エステル、2, 5-メトキシテトラヒドロフラン等があげられる。

3. ケトン架橋剤；ジケトン、キノン類の化合物。よく知られているジケトンとして、2, 3-ブタンジオン、 $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$ など。キノンとしてはp-ベンゾキノンがよく知られている。

4. スルホン酸エステルとスルホンハライド；代表的化合物としてビス(スルホンクロリド)類及びビス(スルホンフルオリド)類がある。

5. 活性ハロゲン化合物；2個以上の活性ハロゲン原子をもつ化合物。代表的化合物としてケトン、エステル、アミドの単純なビス- α -クロロ或いはビス- α -ブromo誘導体、ビス(2-クロロエチル尿素)、ビス(2-クロロエチル)スルホン、ホスホールアミジックハライド等があげられる。

6. エポキシaid；ブタジェンジオキサidが代表的化

合物としてあげられる。

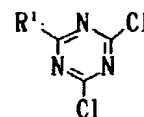
7. 活性オレフィン；2個以上の二重結合、特に隣接する電子吸引基によって活性化された無置換ビニル基をもつ多くの化合物はゼラチンの架橋剤として有効である。この化合物の例としては、ジビニルケトン、レゾルシノールビス(ビニルスルフォート)、4, 6-ビス(ビニルスルホナート)、4, 6-ビス(ビニルスルホニル)-m-キシレン、ビス(ビニルスルホニルアルキル)エーテル或いはアミン、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、ジアクリルアミド、1, 3-ビス(アクリロイル)尿素らがあげられる。

【0023】8. s-トリアジン類；下記一般式〔H-I〕で示される化合物。

【0024】

【化1】

(H-I)



【0025】式中、 R^1 は水酸基、-OM基(Mは1価の金属原子)、アルキル基、-N(R_2)(R_3)基(R^2 、 R^3 はそれぞれアルキル基、アリール基を表わす。)、-NHCO R^4 (R^4 は水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表わす。)、あるいはアルコキシ基を表わす。また前記一般式(H-I)で示されるシアヌルクロリド系硬膜剤については特公昭47-6151号、同47-33380号、同54-25411号、特開昭56-130740号に詳細な記載がある。また一般式(H-I)の化合物と類似した構造を持つ特公昭53-2726号、特開昭50-61219号、同56-27135号等に記載されている化合物も本発明に有用である。

【0026】9. ビニルスルホン系化合物；下記一般式〔H-II〕で示される化合物。

【0027】

【化2】

(H-II) $X^1-SO_2-L-SO_2-X^2$

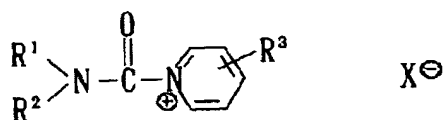
【0028】上記一般式中、 X^1 及び X^2 は $-CH=CH_2$ 又は、 $-CH_2CH_2Y$ のいずれかであり、 X^1 及び X^2 は同じであっても異なっても良い。Yは求核性基により置換されるか、塩基によってHYの形で脱離し得る基(例えば、ハロゲン原子、スルホンオキシ、硫酸モノエステル等)を表す。Lは2価の連結基であり、置換されていても良い。一般式(H-II)で表わされるビニルスルホン系硬膜剤については、例えば特公昭47-24259号、同50-35807号、特開昭49-24435号、同53-41221号、同59-18944号等の公報に詳細な記載がある。

【0029】10. カルバモイルアンモニウム塩；下記一

般式〔H-III〕で示される化合物。

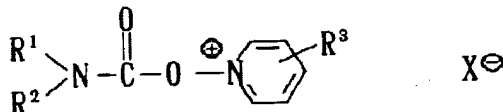
【0030】

(H-III)



【0031】式中、 R^1 、 R^2 は炭素数1~10のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、2-エチルヘキシル基など）、炭素数6~15のアリール基（例えばフェニル基、ナフチル基など）、または炭素数7~15のアラルキル基（例えばベンジル基、フェネチル基など）を表わし、互いに同じであっても異なっても良い。また R^1 、 R^2 は互いに結合して窒素原子と共に複素環を形成することも好ましい。一般式（H-III）で表わされる

(H-IV)



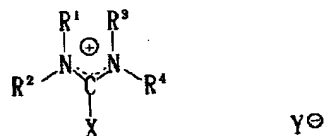
【0034】 R^1 、 R^2 、 R^3 および X^- の定義は一般式（III）における定義と全く同様であり、これらの化合物はベルギー特許第825、726号に詳しい。

【0035】12. アミジニウム塩系化合物；下記一般式〔H-V〕で示される化合物。

【0036】

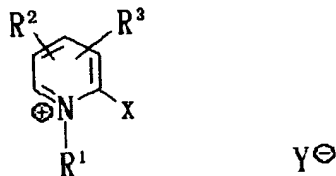
【化5】

(H-V)



【0037】 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアラルキル基、または炭素数5~20のアリール基であり、それぞれ同じであっても異なっても良い。Xは一般式（H-V）で表わされる化合物が求核試薬と反応した際に脱離し得る基を表わし、好ましい例としてハロゲン原子、スルホニルオキシ基、1-ピリジニウム基等をあげられる。 Y^- は陰イオンを表わす。一般式（H-V）で表わされるアミジニウム塩系硬膜剤については特開昭60-2251

(H-VII)



【0043】式中、 R^1 は炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~15のアリール基、または炭素数7~15のアラルキル基を表わす。これらの基は置換されても良い。 R^2 、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子、アシルアミド基、ニトロ基、カルバモイル基、ウレイド基、アル

【化3】

カルバモイルアンモニウム塩系硬膜剤についての詳細な記載は、特公昭56-12853号、同58-32699号、特開昭49-51945号、同51-59625号、同61-9641号に詳しい。

【0032】11. 下記一般式〔H-IV〕で示される化合物。

【0033】

【化4】

48号に詳細な記述がある。

【0038】13. カルボジイミド系化合物；下記一般式〔H-VI〕で示される化合物。

【0039】

【化6】

(H-VI) $R^1-N=C=N-R^2$

【0040】式中、 R^1 は炭素数1~10のアルキル基（例えばメチル基、エチル基など）、炭素数5~8のシクロアルキル基、炭素数3~10のアルコシアルキル基、または炭素数7~15のアラルキル基を表わす。 R^2 は R^1 に定義された基を表わす。 R^3 は炭素数2~4のアルキレン基を表わす。 R^4 、 R^5 はそれぞれ同じであっても異なっても良い炭素数1~6のアルキル基を表わす。 R^6 は炭素数1~6のアルキル基を表わすが、置換されることも好ましい。 X^- は陰イオンを表わす。これらのカルボジイミド系硬膜剤については、特開昭51-126125号、同52-48311号に詳しい。

【0041】14. ピリジニウム塩系化合物；下記一般式〔H-VII〕で示される化合物。

【0042】

【化7】

コキシ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基などの置換基を表わし、それぞれ同じであっても異なっても良い。また R^2 と R^3 が結合してピリジニウム環骨格と共に縮合環を形成することも好ましい。 X は一般式（X-VII）で表わされる化合物が求核試薬と

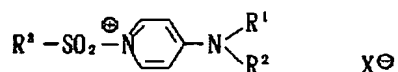
反応した際に脱離し得る基を表わす。Y⁻ は陰イオンを表わす。これらのピリジニウム塩基硬膜剤については、特公昭58-50699号、特開昭57-44140号、同57-46538号に詳細な記載がある。

【0044】15. ピリジニウム塩系化合物；下記一般式〔H-VIII〕で示される化合物。

【0045】

【化8】

(H-VIII)



【0046】式中、R¹、R² の定義は一般式（H-II I）におけるR¹、R² の定義と全く同様であり、R³ は炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～15のアリ-

ル基または炭素数7～15のアラルキル基を表わす。X⁻ は陰イオンである。一般式（H-VIII）で表わされるピリジニウム塩系硬膜剤については特開昭52-54427号に詳しく記載されている。

【0047】本発明で用いられる硬膜剤としては前記の一般式（H-1）～一般式（H-VIII）で表わされる化合物の他にも、特開昭50-38540号、同52-93470号、同56-43353号、同58-113929号、米国特許第3,321,313号に記載された化合物等も好ましい。以下に本発明に使用される化合物の具体的な例を分類してあげるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0048】

【化9】

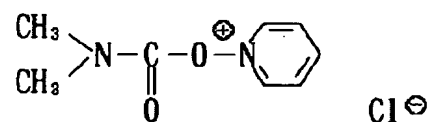
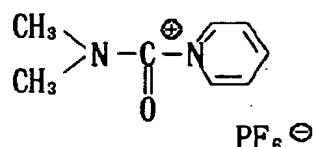
H-1

H-2

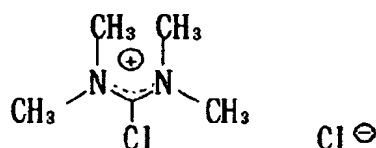


H-3

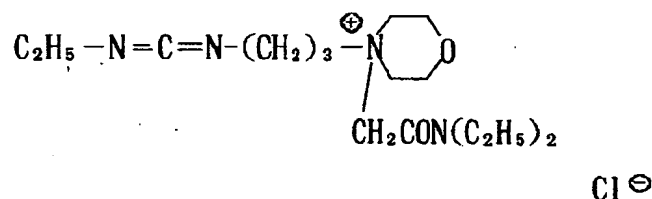
H-4



H-5



H-6

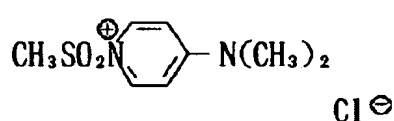
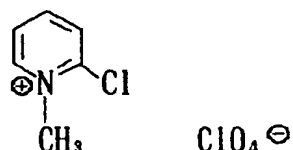


【0049】

【化10】

H-7

H-8



【0050】本発明に用いられるゼラチンの製造においては、これまであげてきた架橋剤をゼラチン溶液に添加

して、ゼラチン分子間架橋を起こさせる。その際の条件は、各架橋剤によって異なっているが、一定の反応温度

と反応時間を設定してPAG I法によってゼラチンの分子量分布を測定する事によって、反応条件を決定する事ができる。その際、ゼラチン溶液の粘度測定する事で架橋の進行を追跡する事ができる。添加された架橋剤は全部を反応させる事が望ましいが、未反応で残った場合は、架橋反応後ゼラチン溶液を限外濾過して残った架橋剤を除去する事ができる。本発明の分子量分布は、PAG I法の測定法に従って測定する事で、架橋反応の条件を設定できる。即ち架橋反応の温度、時間、溶液のpH等である。

【0051】本発明のゼラチンは、粒子形成中のどの時点で添加して良いが、好ましくは核形成後から添加される事が好ましい。添加量は、粒子形成中の全分散媒に対して10重量%以上、好ましくは30%、より好ましくは50%以上である。さらに本発明のゼラチンは、乳剤の水洗後に添加される分散ゼラチンとして添加されても効果を有する。添加量は水洗後に添加される分散ゼラチンの10重量%以上、好ましくは30%以上、より好ましくは50%以上である。さらに本発明のゼラチンは塗布前に添加しても有効である。添加量は塗布前に添加される分散媒の10重量%以上、好ましくは30%以上、より好ましくは50%以上である。

【0052】平板粒子の凝集の程度を測定する方法は下記の二つがある。

①濾過圧法；平板粒子乳剤を10 μ 或いは3 μ の孔径を有するフィルターを通過させその際の濾過圧力の上昇を測定する。凝集が起ると濾過圧の上昇がより早く起こる。

②塗布フィルム濃度；平板粒子乳剤を一定量フィルムに塗布、乾燥後その濃度を可視光（色素吸着して粒子の場合はその色素吸収の波長の光り）スペキュラー光で測定する。粒子の凝集が起ると濃度が低下する。

③セクション写真法；平板粒子乳剤を一定量フィルムに塗布、乾燥後、フィルムをミクロトームでその超薄切片を調製し、その断面をSEMで観察する。その断面写真から、平板粒子の凝集状態が観察できる。この方法は視覚的に認識できるが定量的な表現をする事はできない。

【0053】本発明のハロゲン化銀粒子は、本発明のゼラチンを単独で、或いは他のゼラチンを併用して調製される。併用するゼラチンとしては、石灰処理が通常良く用いられる。特に不純物イオンや不純物を除去した脱イオン処理や限外濾過処理を施した石灰処理ゼラチンを用いる事が好ましい。石灰処理ゼラチンの他、酸処理ゼラチン、フタル化ゼラチンやエステル化ゼラチンの様な誘導体ゼラチン、低分子量ゼラチン（分子量1000～8万で具体例として、酵素で分解したゼラチン、酸及び/またはアルカリで加水分解したゼラチン、熱で分解したゼラチンを挙げる事ができる）、高分子量ゼラチン（分子量11万～30万）メチオニン含量が50 μ mol/g以下のゼラチン、チロシン含量が20 μ mol/g以下の

ゼラチン、酸化処理ゼラチン、メチオニンがアルキル化によって不活性化したゼラチンを用いる事ができるし、それらの二種類以上の混合物を用いる事もできる。本発明において粒子形成行程で用いられるゼラチンの量は、1～60g/銀モル、好ましくは3～40gである。本発明の化学増感行程におけるゼラチンの濃度は1～100g/銀モルが好ましく、1～70g/銀モルがより好ましい。

【0054】本発明において架橋されるもののゼラチンとは、石灰処理骨ゼラチンである。本発明のに用いられるもののゼラチンとしては、下記の各種の修飾した石灰処理骨ゼラチンが用いられる。アミノ基を修飾したフタル化ゼラチン、琥珀化ゼラチン、トリメリットゼラチン、ピロメリットゼラチン、カルボキシル基を修飾したメチルエステル化ゼラチンに代表されるエステル化ゼラチン、及びアミド化ゼラチン、エトキシホルミル化ゼラチンの様なイミダゾール基を修飾したゼラチン、メチオニン基を減少させた酸化処理ゼラチン、メチオニン基で修飾したアルキル化ゼラチン。

【0055】欧州特許第603,804号に於ては、酸処理ゼラチンをビニルスルホン化合物により架橋することにより高分子量化しているが、それでもその分子量は石灰処理ゼラチンなみに達したに過ぎず、本発明の石灰処理ゼラチンの如く、分子量27万以上の成分は30%以上にはとても及ばないものであった。さらに、酸処理ゼラチンの場合、たとえ、高分子量成分を本発明のゼラチン並に増加させても写真性能的な欠点が多く、本発明の目的には供し得ないものであった。

【0056】本発明の平板粒子は増感色素を粒子表面に吸着させる事によって、分光増感される。平板粒子表面にはゼラチンのポリマー分子が吸着しており、粒子同士の凝集を防止している。分光増感色素の添加量を増加させ、その吸着量が増加すると平板粒子の分光増感域において光の吸収量が増加し、その結果感度は上昇する。即ち色素のハロゲン化銀粒子表面の被覆率の増加によって感度を増加させる事が可能になる。ところが増感色素の被覆率が高くなると、吸着していたゼラチンの脱着を惹起し、その為平板粒子同士の凝集が起こりやすくなる。特にこの被覆率が80%を超えるとこの現象が起こりやすくなり、90%を超えると非常に顕著となってしまふ。凝集した乳剤は、前述した様に、乳剤の濾過性が悪化し、この乳剤の塗布物をセンチメートルすると、感度、D_{max}、階調が低下し、かぶりは上昇すると言う望ましくない結果をもたらす。

【0057】ゼラチンのハロゲン化銀粒子への吸着は、ゼラチンを構成するアミノ酸残基のうち特定のものと起こる事が知られており、その吸着様式はポリマー分子中の特定の残基で吸着する、所謂、「Loop and Bridge Model」である事が知られている。ゼラチンポリマー分子あたりの吸着ポイントは、その分子量が大きい程、多

い事は自明であり、より多くの吸着残基をもつ高分子量ゼラチン分子である、 γ 及びボイド成分が多い程、その吸着力及び吸着量は増加する。従って、本発明の分子量28万以上の成分を30%。好ましくは35%以上含むゼラチンでは、この成分が少ないゼラチンに比べ増感色素の被覆率が増加しても、その脱着は起こりにくくなる。かくして本発明のゼラチンを用いる事によって、分光増感色素の被覆率が大きくなっても、平板粒子の凝集を防ぐ事ができる。従って本発明のゼラチンは増感色素の被覆率が80%以上、特に90%以上である系に於いて、特にその効果を顕著に奏することができる。

【0058】本発明に基づいてハロゲン化銀乳剤を製造するに当って、粒子形成時から塗布時までに添加することのできる添加剤に特に制限はない。また、既知のあらゆる技術との組み合わせを用いることができる。これらに関して、次の文献の記載を参考にすることができる。結晶形成過程で成長を促進する為に、また、粒子形成および／または化学増感時に化学増感を効果的にならしめるためにハロゲン化銀溶剤を用いることができる。しばしば用いられるハロゲン化銀溶剤としては、水溶性チオシアン酸塩、アンモニア、チオエーテル、チオ尿素類などを挙げることができる。例えば、チオシアン酸塩（米国特許第2,222,264号、同2,448,534号、同3,320,069号各明細書など）、アンモニア、チオエーテル化合物（例えば米国特許第3,271,157号、同3,574,628号、同3,704,130号、同4,297,439号、同4,276,347号各明細書など）、チオン化合物（例えば特開昭53-144319号、同53-82408号、同55-77737号各公報など）、アミン化合物（例えば特開昭54-100717号公報など）、チオ尿素誘導体（例えば、特開昭55-2982号公報）、イミダゾール類（特開昭54-100717号公報）、置換メルカプトテトラゾール（特開昭57-202531号公報）などを挙げることができる。

【0059】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤の製造は、これまで知られているあらゆる方法を用いることができる。すなわち、ゼラチン水溶液を有する反応容器に効率の良い攪拌のもとに銀塩水溶液およびハロゲン塩水溶液を添加する。具体的方法としては、P. Glafkides 著 *Chemie et Physique Photographique* (Paul Montel 社刊、1967年)、G. F. Duffin 著 *Photographic Emulsion Chemistry* (The Focal Press 刊、1966年)、V. L. Zelikman et al 著 *Making and Coating Photographic Emulsion* (The Focal Press 刊、1964年)などに記載された方法を用いて調製することができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。同時混合法の一つの形式として、

ハロゲン化銀が生成される液相中のpAgを一定に保つ方法、すなわち、いわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。また、英国特許第1,535,016号明細書、特公昭48-36890号、同52-16364号各公報等に記載されているような、硝酸銀やハロゲン化アルカリ水溶液の添加速度を粒子成長速度に応じて変化させる方法や、米国特許4242445号明細書、特開昭55-158124号公報等に記載されているような水溶液濃度を变化させる方法を用いて臨界過飽和度を越えない範囲において早く成長させることが好ましい。これらの方法は、再核発生を起こさず、ハロゲン化銀粒子が均一に成長するため、好ましく用いられる。

【0060】反応容器に銀塩溶液とハロゲン塩溶液を添加する代りに、あらかじめ調製された微粒子を反応容器に添加して、核形成および／または粒子成長を起こさせて、ハロゲン化銀粒子を得る方法を使うことが好ましい。この技術に関しては特開平1-183644号、特開平1-183645号各公報、米国特許第4,879,208号明細書、特開平2-44335号、特開平2-43534号、特開平2-43535号各公報に記載されている。この方法によれば、乳剤粒子結晶内のハロゲンイオンの分布を完全に均一にすることができ、好ましい写真特性を得ることができる。さらに本発明においては、種々の構造を持った乳剤粒子を用いることができる。粒子の内部（コア部）と外側（シェル部）から成る、いわゆるコア／シェル二重構造粒子、さらに特開昭60-222844号公報に開示されているような三重構造粒子や、それ以上の多層構造粒子が用いられる。乳剤粒子の内部に構造をもたせる場合、上述のような包み込む構造だけでなく、いわゆる接合構造を有する粒子を作ることにもできる。これらの例は、特開昭59-133540号、特開昭58-108526号各公報、欧州特許199290A2号明細書、特公昭58-24772号、特開昭59-16254号各公報などに開示されている。接合する結晶は、ホストとなる結晶と異なる組成をもってホスト結晶のエッジやコーナー部、あるいは面部に接合して生成させることができる。このような接合結晶は、ホスト結晶がハロゲン組成に関して均一であっても、あるいはコア-シェル型の構造を有するものであっても形成させることができる。接合構造の場合には、ハロゲン化銀同士の組み合わせは当然可能であるが、ロダン銀、炭酸銀などの岩塩構造でない銀塩化合物をハロゲン化銀と組み合わせ接合構造をとることが可能であれば用いてもよい。

【0061】これらの構造を有するヨウ化銀粒子の場合、例えばコア-シェル型の粒子において、コア部のヨウ化銀含有量が高く、シェル部のヨウ化銀含有量が低くても、また逆に、コア部のヨウ化銀含有量が低く、シェル部のヨウ化銀含有量が高い粒子でもよい。同様に接合

構造を有する粒子についても、ホスト結晶のヨウ化銀含有率が高く、接合結晶のヨウ化銀含有率が相対的に低い粒子であっても、その逆の粒子であってもよい。また、これらの構造を有する粒子の、ハロゲン組成の異なる境界部分は、明確な境界であっても、組成差により混晶を形成して不明確な境界であってもよく、また積極的に連続的な構造変化をつけたものでもよい。本発明に用いるハロゲン化銀乳剤は、EP-0096727B1、EP-0064412B1各明細書などに開示されているような、粒子に丸みをもたす処理、あるいはDE-2306447C2明細書、特開昭60-221320号公報に開示されているような表面の改質を行ってもよい。

【0062】本発明における化学増感としては、硫黄増感、セレン増感、テルル増感、といったカルコゲン増感と、貴金属増感及び還元増感をそれぞれ単独あるいは組み合わせて用いる事ができる。硫黄増感においては、不安定硫黄化合物を用い、P. Grafkides著 Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌307巻307105号などに記載されている不安定硫黄化合物を用いることができる。具体的には、チオ硫酸塩（例えば、ハイポ）、チオ尿素類（例えば、ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、N-エチル-N'-(4-メチル-2-チアゾリル)チオ尿素、カルボキシメチルトリメチルチオ尿素）、チオアミド類（例えば、チオアセトアミド）、ローダニン類（例えば、ジエチルローダニン、5-ベンジリデン-N-エチルローダニン）、フォスフィンスルフィド類（例えば、トリメチルフォスフィンスルフィド）、チオヒダントイン類、4-オキソ-オキサゾリジン-2-チオン類、ジボリスルフィド類（例えば、ジモルフオリンジスルフィド、シスチン、ヘキサチオカン-チオン）、メルカプト化合物（例えば、システイン）、ポリチオン酸塩、元素状硫黄などの公知の硫黄化合物および活性ゼラチンなども用いることができる。

【0063】セレン増感においては、不安定セレン化合物を用い、特公昭43-13489号、同44-15748号、特開平4-25832号、同4-109240号、特願平3-53693号、同3-82929号各公報などに記載されている不安定セレン化合物を用いることができる。具体的には、コロイド状金属セレン、セレン尿素類（例えば、N、N-ジメチルセレン尿素、トリフルオロメチルカルボニルトリメチルセレン尿素、アセチルトリメチルセレン尿素）、セレンアミド類（例えば、セレンアセトアミド、N、N-ジエチルフェニルセレンアミド）、フォスフィンセレンニド類（例えば、トリフェニルフォスフィンセレンニド、ペンタフルオロフェニルトリフェニルフォスフィンセレンニド）、セレンフォスフェート類（例えば、トリ-n-ブチルセレンフォスフェート、トリ-n-ブチルセレンフォスフェート）、セレンケトン類（例えば、セレンベンゾフェノ

ン）、イソセレンシアネート類、セレンカルボン酸類、セレンエステル類、ジアシルセレンニド類などを用いればよい。また更に、特公昭46-4553号、同52-34492号各公報などに記載の非不安定セレン化合物、例えば亜セレン酸、セレンシアン化カリウム、セレンゾール類、セレンニド類なども用いることができる。

【0064】テルル増感においては、不安定テルル化合物を用い、カナダ特許第800、958号、英国特許第1、295、462号、同1、396、696号各明細書、特願平2-333819号、同3-53693号、同3-131598号、同4-129787号各公報などに記載されている不安定テルル化合物を用いることができる。具体的には、テルロ尿素類（例えば、テトラメチルテルロ尿素、N、N'-ジメチルエチレンテルロ尿素、N、N'-ジフェニルエチレンテルロ尿素）、フォスフィンテルリド類（例えば、ブチル-ジイソプロピルフォスフィンテルリド、トリブチルフォスフィンテルリド、トリブトキシフォスフィンテルリド、エトキシ-ジフェニルフォスフィンテルリド）、ジアシル（ジ）テルリド類（例えば、ビス（ジフェニルカルバモイル）ジテルリド、ビス（N-フェニル-N-メチルカルバモイル）ジテルリド、ビス（N-フェニル-N-メチルカルバモイル）テルリド、ビス（エトキシカルボニル）テルリド）、イソテルロシアネート類、テルロアミド類、テルロヒドラジド類、テルロエステル類（例えば、ブチルヘキシルテルロエステル）、テルロケトン類（例えば、テルロアセトフェノン）、コロイド状テルル、（ジ）テルリド類、その他のテルル化合物（ポタシウムテルリド、テルロペンタチオネートナトリウム塩）などを用いればよい。

【0065】貴金属増感については、前述のP. Grafkides著、Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌307巻307105号などに記載されている金、白金、パラジウム、イリジウムなどの貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感が好ましい。具体的には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレンアミドに代えて米国特許第2、642、361号、同5、049、484号、同5、049、485号各明細書などに記載の金化合物も用いることができる。還元増感については、前述のP. Grafkides著、Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌307巻307105号などに記載されている公知の還元性化合物を用いることができる。具体的には、アミノイミノメタンスルフィン酸（別名、二酸化チオ尿素）、ボラン化合物（例えば、ジメチルアミンボラン）、ヒドラジン化合物（例えば、ヒドラジン、p-トリルヒドラジン）、ポリアミン化合物（例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン）、塩化第1

スズ、シラン化合物、レダクトン類（例えば、アスコルビン酸）、亜硫酸塩、アルデヒド化合物、水素ガスなどを用いればよい。また高pHや銀イオン過剰（いわゆる銀熟成）の雰囲気中で還元増感を施してもよい。

【0066】これらの化学増感は単独でも2種以上を組合せてもよいが、組合せるときは、特にカルコゲン増感と金増感の組合せが好ましい。また、還元増感は、ハロゲン化銀粒子の形成時に施すのが好ましい。本発明で用いられるカルコゲン増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学増感条件などにより変わるが、ハロゲン化銀1モル当り 10^{-8} ～ 10^{-2} モル、好ましくは、 10^{-7} ～ 5×10^{-3} モル程度を用いる。本発明で用いられる貴金属増感剤の使用量は、ハロゲン化銀1モル当り 10^{-7} ～ 10^{-2} モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件に特に制限はないが、pAgとしては6～11、好ましくは7～10であり、pHとしては4～10が好ましく、温度としては40～95℃が、さらには45～85℃が好ましい。

【0067】

【実施例】実施例1 純臭化銀平板粒子乳剤

乳剤1-A（比較）

よく攪拌された反応器に水1.0リットルと低分子量骨ゼラチン（平均分子量2万）3gとKBr0.5gを添加して溶解し40℃に保った溶液中に攪拌しながら、0.5Mの硝酸銀溶液を10ccと0.3MKBr溶液20ccを40秒かけて添加した後、0.8MのKBr溶液を22cc添加した。その後75℃に温度を上昇させた後、5分間熟成した。脱イオンした石灰処理骨ゼラチンの10重量%水溶液を添加した。次に1.0Mの硝酸銀溶液と1.0MMのKBr溶液を各々1000ccを60分かけて加速した流量で添加した。（終了時の流用が開始時の流用の5倍）添加終了後、乳剤を35℃に冷却し、通常のプロキュレーションで水洗し、石灰処理骨ゼラチンを70g添加、溶解しpAgを8.7、pHを6.5に調製後、冷暗所に保存した。ここで用いた石灰処理骨ゼラチンはPAGI法によって測定された分子量分布から、分子量28万以上の成分が全体に占める割合が22%であった。得られた平板粒子は平均円相当径が $1.7 \mu\text{m}$ で、平均厚さが $0.09 \mu\text{m}$ であった。

【0068】乳剤1-B

乳剤1-Aの調製において、75℃に温度を上昇させた後、添加するゼラチンを下記のものを用いた以外は乳剤1-Aと同様に行った。PAGI法によって測定した分子量分布において、分子量28万以上の成分が全体に占める割合が38.5%である石灰処理ゼラチン。得られた平板粒子は、乳剤1-Aと同様、平均円相当径が $1.7 \mu\text{m}$ で、平均厚さが $0.09 \mu\text{m}$ であった。

【0069】乳剤1-C（本発明）

乳剤1-Aの調製において、水洗後、分散で添加するゼラチン70gを下記のものを用いた以外は乳剤1-Aと

同様に行った。PAGI法による分子量分布において、分子量28万以上の成分が全体に占める割合が38.5%である石灰処理骨ゼラチン。得られた平板粒子は、乳剤1-Aと同様、平均円相当径が $1.7 \mu\text{m}$ で、平均厚さが $0.09 \mu\text{m}$ であった。

【0070】乳剤1-D（本発明）

乳剤1-Aの調製において、75℃に温度を上昇させた後、添加するゼラチンを下記のものを用いた以外は乳剤1-Aと同様に行った。PAGI法によって測定した分子量分布において、分子量28万以上の成分が全体に占める割合が38%であるトランスグルタミナーゼ酵素によって架橋された石灰処理ゼラチン。得られた平板粒子は、乳剤1-Aと同様、平均円相当径が $1.7 \mu\text{m}$ で、平均厚さが $0.09 \mu\text{m}$ であった。

【0071】乳剤1-E（本発明）

乳剤1-Aの調製において、水洗後、分散で添加するゼラチン70gを下記のものを用いた以外は乳剤1-Aと同様に行った。PAGI法による分子量分布において、分子量28万以上の成分が全体に占める割合が38%であるトランスグルタミナーゼ酵素によって架橋された石灰処理骨ゼラチン。得られた平板粒子は、乳剤1-Aと同様、平均円相当径が $1.7 \mu\text{m}$ で、平均厚さが $0.09 \mu\text{m}$ であった。

【0072】乳剤1-F（本発明）

乳剤1-Aの調製において、75℃に温度を上昇させた後、添加するゼラチンを下記のものを用いた以外は乳剤1-Aと同様に行った。PAGI法によって測定した分子量分布において、分子量28万以上の成分が全体に占める割合が40%である本文記載のビニルスルホン系架橋剤〔H-2〕によって架橋された石灰処理ゼラチン。得られた平板粒子は、乳剤1-Aと同様、平均円相当径が $1.7 \mu\text{m}$ で、平均厚さが $0.09 \mu\text{m}$ であった。

【0073】乳剤1-G（本発明）

乳剤1-Aの調製において、水洗後、分散で添加するゼラチン70gを下記のものを用いた以外は乳剤1-Aと同様に行った。PAGI法による分子量分布において、分子量28万以上の成分が全体に占める割合が40%である本文記載のビニルスルホン系架橋剤〔H-2〕によって架橋された石灰処理骨ゼラチン。得られた平板粒子は、乳剤1-Aと同様、平均円相当径が $1.7 \mu\text{m}$ で、平均厚さが $0.09 \mu\text{m}$ であった。

【0074】実施例2 汙過圧測定

乳剤1-A～1-Gを下記の様に、その汉過のされやすさを汉過圧上昇を測定する事によって、見積もった。

（汉過条件）

汉過断面積； 2.27cm^2

温度； 40°C

流量； $25 \text{cc}/\text{min}$

フィルターの孔サイズ； $10 \mu\text{m}$

汉過圧が $0.6 \text{kg}/\text{cm}^2$ になるのに必要な時間で汉過性

を示す結果を表-1に示す。

【0075】

【表1】

表1

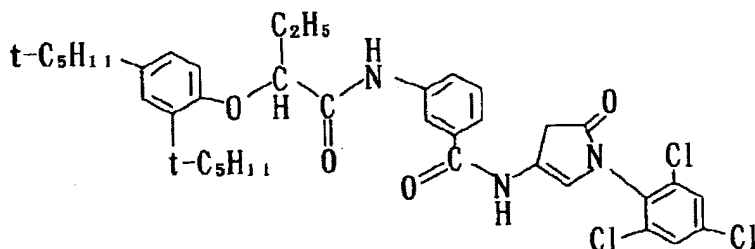
乳 剤	時間 (分)	
乳剤1-A	12	比 較
乳剤1-B	24	本発明
乳剤1-C	24	本発明
乳剤1-D	25	本発明
乳剤1-E	23	本発明
乳剤1-F	29	本発明
乳剤1-G	27	本発明

【0076】表-1から明らかな様に、本発明の乳剤1-Bから1-Gは、比較乳剤1-Aに比べて洩過性に優れている。

【0077】実施例3 塗布試料による乳剤の写真性の評価

実施例1で得られた1-A、1-C、1-E、1-Gの乳剤に〔化11〕の増感色素を 2.4×10^{-4} モル/モル

(化合物)



【0081】

- ・トリクレジルフォスフェート (1.10 g/m²)
- ・ゼラチン (2.30 g/m²)

(2) 保護層

- ・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩 (0.08 g/m²)
- ・ゼラチン (1.80 g/m²)

これらの試料を40℃、相対湿度70%の条件下に14時間放置した後、イエローフィルターと連続ウェッジを通して1/100秒間露光し、下記のカラー現像を行った。

【0082】〔カラー現像〕

工 程 処理時間 処理温度
発色現像 2分00秒 40℃

(発色現像)

ジエチレントリアミン五酢酸1-ヒドロキシアチリデン
-1,1-ジスルホン
亜硫酸ナトリウム
炭酸カリウム

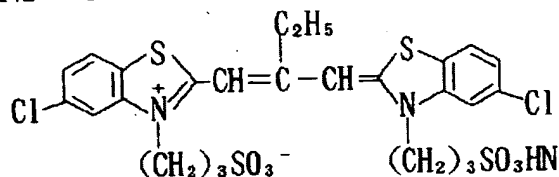
(単位 g)

2.0
4.0
30.0

銀を添加し、チオ硫酸ナトリウムと塩化金酸カリウムとチオシアン酸カリウムを添加して60℃で最適に化学増感した。増感色素の被覆率は90%であった。

【0078】

【化11】



【0079】下塗り層をもうけてある三酢酸セルロースフィルム支持体上に下記の条件で乳剤および保護層を塗布し、塗布試料を作成した。〔乳剤塗布条件〕

(1) 乳剤層

- ・乳剤……各種の乳剤 (銀 3.6×10^{-2} モル/m²)
- ・下記〔化2〕に示すカプラー (1.5×10^{-3} モル/m²)

【0080】

【化12】

漂白定着	3分00秒	40℃
水洗(1)	20秒	35℃
水洗(2)	20秒	35℃
安 定	20秒	35℃
乾 燥	50秒	65℃

次に、処理液の組成を示す。

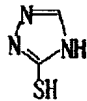
臭化カリウム	1. 4
ヨウ化カリウム	1. 5mg
ヒドロキシアミン硫酸	2. 4
4-〔N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ〕-2- メチルアニリン硫酸塩	4. 5
水を加えて	1. 0リットル
pH	10. 05
(漂白定着液)	(単位g)
エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	90. 0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	5. 0
亜硫酸ナトリウム	12. 0
チオ硫酸アンモニウム水溶液(70%)	260. 0ml
酢酸(98%)	5. 0ml
下記〔化3〕に示す漂白促進剤	0. 01モル

【0083】

【0084】

【化13】

(漂白促進剤)



水を加えて	1. 0リットル
pH	6. 0

(水洗液) 水道水をH型カチオン交換樹脂(ローマン
ドハース社製アンバーライトIR-120B)と、OH型アニオ
ン交換樹脂(同アンバーライトIR-400)を充填した混床
式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン
濃度を3mg/リットル以下に処理し、続いて二塩化イソシア

ヌール酸ナトリウム20mg/リットルと硫酸ナトリウム1.
5g/リットルを添加した。

【0085】この液はpHは6. 5~7. 5の範囲にあ
る。

(安定液)	(単位mg)
ホルマリン(37%)	2. 0ml
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル (平均重合度10)	0. 3
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0. 05
水を加えて	1. 0リットル
pH	5. 0~8. 0

得られた結果を表-2に示す。感度はカブリ上0. 1の
濃度を与えるルクス・秒で表示する露光量の逆数の対
数の相対値で表示した。

【0086】

【表2】

表2

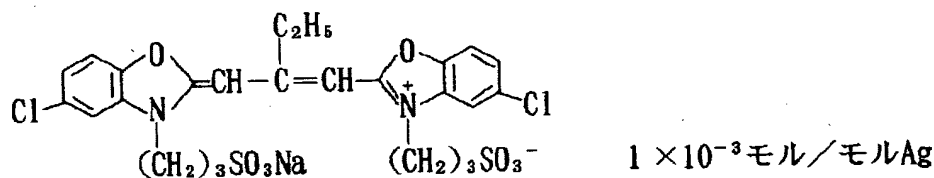
乳 剤	D _{max}	感 度	かぶり	階 調	
乳剤1-A	1. 8	100	0. 13	1. 1	比 較
乳剤1-C	2. 2	115	0. 12	1. 3	本発明
乳剤1-E	2. 3	120	0. 11	1. 4	本発明
乳剤1-G	2. 3	117	0. 12	1. 3	本発明

【0087】表-2に示す様に、本発明の乳剤1-C、
1-E、1-Gは、比較乳剤1-Aに比べ感度が高く、
且つD_{max}が高い。これは本発明の技術によって平板粒
子同士の凝集が防止された結果を反映するものである。

【0088】実施例4 黄血塩をドーブした塩化銀(11
1) 平板粒子
乳剤2-A(比較)
水1. 2リットル中に塩化ナトリウム0. 9g、及び石灰処

理骨ゼラチン2gを添加し35℃に保った容器中へ攪拌しながら硝酸銀水溶液60cc(硝酸銀9g)と塩化ナトリウム水溶液60cc(塩化ナトリウム3.1g)を1分間で添加した。その1分後に(111)面制御剤である、下記化合物を3ミット及び塩化ナトリウム水溶液40cc(塩化ナトリウム4g)を添加し、15分かけて60℃に昇温した。10分間熟成した後、温度を50℃にし石灰処理骨ゼラチン水溶液250cc(ゼラチン30g)を添加し、硝酸銀水溶液800cc(硝酸銀120g)と塩化ナトリウム水溶液を44分かけて加速された流量で添加し成長を行った。この間、電位は銀電極と参照電極として飽和カロメル電極を用いて+130mVに保った。成長に使われる硝酸銀の添加の78%が終わったところから、0.08%の黄血塩溶液を、黄血塩の濃度が、銀に対して 4×10^{-4} モル/モル銀になるように、硝酸銀添加終了まで一定量で添加した。これによって平板粒子のシェル(銀で20%)に黄血塩がドーピングされた。成長過程が終了した後、チオシアン酸カリウムを 3×10^{-3} モル/モル銀添加し、さらに下記増感色素-2、3を添加

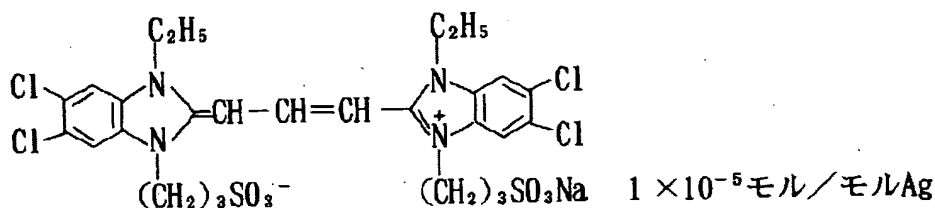
増感色素-1



【0091】

【化16】

増感色素-2



【0092】乳剤2-B(本発明)

60℃に昇温後、10分間熟成した後、温度を50℃にして石灰処理骨ゼラチン水溶液250ccの代りに、本発明のPAG I法によって測定した分子量分布において、分子量28万以上の成分が全体に占める割合が39%である、グルタルアルデヒドによって架橋されたアルカリ処理骨ゼラチンを添加した以外は、乳剤2-Aと同様におこなった。得られた平板粒子は、乳剤2-Aと同様、平均円相当径1.4μm、平均厚み0.11μmであった。

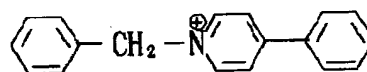
乳剤2-C(本発明)

乳剤2-Aの調製において、水洗後、分散で添加するゼラチン70gを下記のものを用いた以外は乳剤2-Aと同様に行った。PAG I法によって測定した分子量分布

し75℃に昇温して15分間経時した。添加終了後、温度を40℃にしてアニオン系沈降剤を含む水溶液を添加し、さらに硫酸を添加してpHを4にして凝集沈降法により脱塩を行った。その後石灰処理骨ゼラチン80g、汙過水200ccと加え乳剤の再分散を行い、NaOHと塩化ナトリウムでpH6.2、pAg7.7に調節した。このようにして得られた塩化銀(111)平板粒子は、平均円相当径1.4μm、平均厚み0.11μmであった。ここで用いられた石灰処理骨ゼラチンは、分子量28万以上の成分が全体に占める割合が23%の分子量分布をもつゼラチンであった。

【0089】

【化14】



【0090】

【化15】

において、分子量28万以上の成分が全体に占める割合が39%である、グルタルアルデヒドによって架橋された石灰処理骨ゼラチンを添加した以外は、乳剤2-Aと同様におこなった。得られた平板粒子は、乳剤2-Aと同様、平均円相当径1.4μm、平均厚み0.11μmであった。

乳剤2-D(本発明)

60℃に昇温後、10分間熟成した後、温度を50℃にしてアルカリ処理骨ゼラチン水溶液250ccの代わりに、本発明のPAG I法によって測定した分子量分布において、分子量28万以上の成分が全体に占める割合が40%である、カリミょうばんによって架橋された石灰処理骨ゼラチンを添加した以外は、乳剤2-Aと同様におこなった。得られた平板粒子は、乳剤2-Aと同様、

平均円相当径 $1.4\mu\text{m}$ 、平均厚み $0.11\mu\text{m}$ であった。

乳剤2-E (本発明)

乳剤2-Aの調製において、水洗後、分散で添加するゼラチン70gを下記のものを用いた以外は乳剤2-Aと同様に行った。PAGI法によって測定した分子量分布において、分子量28万以上の成分が全体に占める割合が39%である、カリミょうばんによって架橋された石灰処理骨ゼラチンを添加した以外は、乳剤2-Aと同様におこなった。得られた平板粒子は、乳剤2-Aと同様、平均円相当径 $1.4\mu\text{m}$ 、平均厚み $0.11\mu\text{m}$ であった。

《滲過圧測定》乳剤2-A、2-B、2-C、2-Eを実施例1に示したと同様の条件で滲過圧測定をした。その結果を表-3に示す。

【0093】

【表3】

表3

乳 剤	時間 (分)	
乳剤1-A	5	比 較
乳剤1-B	22	本発明
乳剤1-C	23	本発明
乳剤1-D	29	本発明
乳剤1-E	32	本発明

表4

乳 剤	D _{max}	感 度	かぶり	階 調	
乳剤2-A	2.0	100	0.13	1.3	比 較
乳剤2-B	2.4	103	0.12	1.5	本発明
乳剤2-D	2.3	105	0.12	1.4	本発明

【0097】表-3に示す様に、本発明の乳剤2-B、2-Dは、比較乳剤2-Aに比較して感度が高く且つD_{max}が高かった。これは本発明の技術によって平板粒子同士の凝集が防止された結果を反映するものである。

【0098】実施例6 (100)を主平面とする高塩化銀平板状粒子乳剤

乳剤3-A (比較)

反応容器にゼラチン水溶液1582ml (脱イオン石灰処理骨ゼラチン19.5g、HNO₃1N液7.8mlを含む水溶液。pH4.3)、NaCl-1液 (水100ml中にNaCl10gを含む)を13ml入れ、温度を40℃に保ちながら、Ag-1液 (水100ml中にAgNO₃20gを含む)とX-1液 (水100ml中にNaCl7.05gを含む)を62.4ml/分で15.6mlずつ同時混合添加した。3分間攪拌した後、Ag-2液 (水100ml中にAgNO₃2gを含む)とX-2液 (水100ml中にKBr1.4gを含む)を80.6ml/分で28.2mlずつ同時混合し

【0094】表-3から明らかな様に、本発明の乳剤2-B、2-C、2-D、2-Eは、比較乳剤2-Aに比べて滲過性に優れている。

【0095】実施例5

実施例4で得られた乳剤2-A、2-B、2-Dを、チオ酸ナトリウムと塩化金酸ナトリウムを添加して60℃で最適に化学増感した。これらの乳剤を実施例3と同じ系で、同じ様にして塗布物を得た。実施例3と同じ様にしてセンシトメトリーを行い表-4に示す結果を得た。

【0096】

【表4】

た。3分間攪拌した後、Ag-1液とX-1液を62.4ml/分で46.8mlずつ同時混合添加した。2分間攪拌した後、ゼラチン水溶液203ml (脱イオン石灰処理骨ゼラチン13g、NaCl1.3g、pH6.5にするためのNaOH1N液を含む水溶液)を加え、pClを1.75とした後、温度を63℃に昇温し、その後、過酸化水素水をゼラチン1gに対し 6×10^{-4} モル添加し、pClを1.70に合わせ、3分間熟成した。その後、AgCl微粒子乳剤 (平均粒子直径 $0.1\mu\text{m}$)をAgCl 2.68×10^{-2} モル/分の添加速度で20分添加した。添加終了後40分間熟成した後、温度を35℃に下げ、沈降水洗した。脱イオン石灰処理骨ゼラチン50gを加え、60℃でpH6.0に調節した。得られた粒子のレプリカのTEM像を観察した。得られた粒子は、銀を基準としてAgBrを0.44モル%含む塩臭化銀(100)平板状粒子であった。ここで用いられた脱イオン石灰処理骨ゼラチンは分子量28万以上の成分が全体に占める割合が

24%のゼラチンであった。

【0099】該粒子の形状特性値は、(アスペクト比2以上30以下の{100}平板状粒子の全投影面積/全ハロゲン化銀粒子の投影面積和) $\times 100 = 95\%$ 、(アスペクト比2以上30以下の{100}平板状粒子の平均アスペクト比(平均直径/平均厚さ)) $= 15.5$ 、(アスペクト比2以上30以下の{100}平板状粒子の平均投影面積直径) $= 1.40\mu\text{m}$ 、アスペクト比2以上30以下の{100}平板状粒子の平均厚さ) $= 0.09\mu\text{m}$

乳剤3-B(本発明)

乳剤3-Aの調製において、粒子形成前に反応容器に添加するアルカリ処理骨ゼラチン及び粒子形成途中に添加するアルカリ処理骨ゼラチンの代わりに、本発明のPAGI法によって測定された分子量分布において、分子量28万以上の成分が全体に占める割合が36%であるトリアジン架橋剤〔H-1〕によって架橋された石灰処理骨ゼラチンを添加した以外は、乳剤3-Aと同様に行った。得られた平板粒子は、乳剤3-Aと同様の特性の(100)平板粒子であった。

【0100】乳剤3-C(本発明)

乳剤3-Aの調製において、水洗後、分散で添加するゼラチン50gを下記のものをを用いた以外は乳剤3-Aと同様に行った。PAGI法によって測定された分子量分布において、分子量28万以上の成分が全体に占める割合が36.5%であるトリアジン架橋剤〔H-1〕によって架橋された石灰処理骨ゼラチンを添加した以外は、乳

剤3-Aと同様におこなった。得られた平板粒子は、乳剤3-Aと同様の特性の(100)平板粒子であった。

《圧過測定》乳剤3-A、3-B、3-Cを実施例1に示したと同様の条件で圧過測定をした。その結果を表-5に示す。

【0101】

【表5】

表5

乳 剤	時間 (分)	
乳剤3-A	15	比 較
乳剤3-B	30	本発明
乳剤3-C	32	本発明

【0102】表-5から明らかな様に、本発明の乳剤3-B、3-Cは、比較乳剤3-Aに比べて圧過性が良好である。

【0103】実施例7

特開平7-219104号の実施例1の試料番号123の試料の各層の乳剤を本発明の実施例1の乳剤1-Bに置き換えた試料を作成し、特開平7-219104号の試料番号123と同様な現像処理をして良好な結果が得られた。

【0104】実施例8

特開平7-333769号の実施例1の試料番号1の乳剤を本発明の実施例の乳剤2-Bに置き換えた試料を作成し、特開平7-333769号の試料番号1と同様な現像処理をして良好な結果が得られた。

【手続補正書】

【提出日】平成10年11月12日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】本発明の平板粒子の直径(円相当)は0.3~20 μm 、好ましくは0.5~15 μm 、さらに好ましくは0.5から10 μm である。粒子厚みは0.5 μm 以下、好ましくは0.4 μm 以下、さらに好ましくは0.06~0.3 μm である。本発明に於ける粒子直径、粒子厚みの測定は米国特許第4,434,226号に記載の方法の如く粒子の電子顕微鏡写真より求める事ができる。即ち粒子の厚みの測定は、参照用のラテックスとともに粒子の斜め方向から金属を蒸着し、そのシャドウの長さを電子顕微鏡写真上で測定し、ラテックスのシャドウの長さを参照にして計算する事により容易に知ることができる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正内容】

【0055】欧州特許第603,804号に於ては、酸処理ゼラチンをビニルスルホン化合物により架橋することにより高分子量化しているが、それでもその分子量は石灰処理ゼラチンなみに達したに過ぎず、本発明の石灰処理ゼラチンの如く、分子量28万以上の成分は30%以上にはとても及ばないものであった。さらに、酸処理ゼラチンの場合、たとえ、高分子量成分を本発明のゼラチン並に増加させても写真性能的な欠点が多く、本発明の目的には供し得ないものであった。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0092

【補正方法】変更

【補正内容】

【0092】乳剤2-B(本発明)

60℃に昇温後、10分間熟成した後、温度を50℃にして石灰処理骨ゼラチン水溶液250ccの代りに、本発

明のPAGI法によって測定した分子量分布において、分子量28万以上の成分が全体に占める割合が39%である、グルタルアルデヒドによって架橋された石灰処理骨ゼラチンを添加した以外は、乳剤2-Aと同様におこなった。得られた平板粒子は、乳剤2-Aと同様、平均円相当径 $1.4\mu\text{m}$ 、平均厚み $0.11\mu\text{m}$ であった。

乳剤2-C (本発明)

乳剤2-Aの調製において、水洗後、分散で添加するゼラチン80gを下記のものを用いた以外は乳剤2-Aと同様に行った。PAGI法によって測定した分子量分布において、分子量28万以上の成分が全体に占める割合が39%である、グルタルアルデヒドによって架橋された石灰処理骨ゼラチンを添加した以外は、乳剤2-Aと同様におこなった。得られた平板粒子は、乳剤2-Aと同様、平均円相当径 $1.4\mu\text{m}$ 、平均厚み $0.11\mu\text{m}$ であった。

乳剤2-D (本発明)

60℃に昇温後、10分間熟成した後、温度を50℃にしてアルカリ処理骨ゼラチン水溶液250ccの代わり

に、本発明のPAGI法によって測定した分子量分布において、分子量28万以上の成分が全体に占める割合が40%である、カリみょうばんによって架橋された石灰処理骨ゼラチンを添加した以外は、乳剤2-Aと同様におこなった。得られた平板粒子は、乳剤2-Aと同様、平均円相当径 $1.4\mu\text{m}$ 、平均厚み $0.11\mu\text{m}$ であった。

乳剤2-E (本発明)

乳剤2-Aの調製において、水洗後、分散で添加するゼラチン80gを下記のものを用いた以外は乳剤2-Aと同様に行った。PAGI法によって測定した分子量分布において、分子量28万以上の成分が全体に占める割合が39%である、カリみょうばんによって架橋された石灰処理骨ゼラチンを添加した以外は、乳剤2-Aと同様におこなった。得られた平板粒子は、乳剤2-Aと同様、平均円相当径 $1.4\mu\text{m}$ 、平均厚み $0.11\mu\text{m}$ であった。《圧過圧測定》乳剤2-A、2-B、2-C、2-Eを実施例1に示したと同様の条件で圧過圧測定をした。その結果を表-3に示す。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Partial Translation of Reference

Jpn. Pat. Appln. KOKAI Publication No. 11-237704

Filing No.: 10-293987

Filing Date: October 15, 1998

Applicant: Fuji Photo Film Co., Ltd.

KOKAI Date: August 31, 1999

Request for Examination: Not filed

Page 2, the left column, lines 1 to 25

[What is claimed is]

[Claim 1] A method for preparing a photosensitive silver halide emulsion which is formed of a dispersion medium and silver halide tabular grains, and an average aspect ratio of which is 3 or more, characterized in that in molecular weight distribution measured by a PAGI method, the photosensitive silver halide emulsion is prepared under presence of a lime processed bone-gelatin, in which a component having a molecular weight of 280,000 or more constitutes 30% or more of the gelatin.

[Claim 2] A method according to claim 2, wherein the photosensitive silver halide emulsion is prepared under presence of a lime processed bone-gelatin, in which a component having a molecular weight of 280,000 or more

THIS PAGE BLANK (USPTO)

constitutes 35% or more of the gelatin.

[Claim 3] A method according to claims 1 and 2, characterized in that the gelatin is applied before completion of chemical sensitization of an emulsion preparing step.

[Claim 4] A method according to claims 1, 2 and 3, characterized in that the gelatin is cross-linked by a cross-link agent.

[Claim 5] A method according to claims 1, 2, 3 and 4, characterized in that sensitization pigment is absorbed in the tabular grains such that a covering ratio is 60% or more.

[Claim 6] A method according to claims 1, 2, 3, 4 and 5, characterized in that sensitization pigment is absorbed in the tabular grains such that a covering ratio is 60% or more, and an average aspect ratio of the tabular grains is 5 or more.

Page 2, the right column, the fourth line from
the bottom to Page 5, the left column, line 9

[0006]

[Means for Achieving the Object]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The object of this invention is achieved by the following:

- [0007] (1) A method for preparing a photosensitive silver halide emulsion comprising a dispersion medium and silver halide tabular grains, wherein in the molecular weight distribution measured by the PAGI method, a tabular silver halide emulsion having an average aspect ratio of 3 or more is formed under the presence of lime processed bone-gelatin in which a component having molecular weight of 280,000 or more constitutes 30 percent or more of the gelatin.
- (2) A method for preparing the tabular silver halide emulsion according to the above item (1), characterized in that the tubular silver halide emulsion is prepared under the present of a lime processed bone-gelatin in which the component having a molecular weight or 280,000 or more constitutes 35 percent or more of the gelatin.
- (3) A method for preparing tabular silver halide emulsion described in the above items (1) and (2), characterized in that the gelatin is added before completion of chemical sensitization of an emulsion forming step.
- (4) A method for preparing the tabular silver halide emulsion according to the above items (1) to (3), characterized in that the gelatin is cross-linked

THIS PAGE BLANK (USPTO)

by a cross-link agent.

(5) A method for preparing the tabular silver halide emulsion according to the above items (1) to (4), characterized in that sensitization pigment is absorbed by the tabular grains, and the covering ratio is 60% or more.

(6) A method for preparing the tabular silver halide emulsion according to the above items (1) to (5), characterized in that sensitization pigment is absorbed by the tabular grains, the covering ratio is 60% or more, and the average aspect ratio of the tabular grains is 5 or more.

[0008] The tabular silver halide particle (hereinafter referred to as "tabular grain") means a grain having two main surfaces which are opposite and parallel to each other, and each of which has an equivalent circle diameter (the diameter of a circle having the same projection area as the main surface) which is greater or equal to twice the distance between the main surfaces (i.e., the thickness of the grain). It is preferable that the average grain diameter/grain thickness ratio of the emulsion having the tabular grains of the present invention (the average aspect ratio thereof) be 3 to 100, it is further preferable that it be 5 to 60, and it is still further preferable that it be 8 to 50. The average grain diameter/grain thickness

THIS PAGE BLANK (USPTO)

can be obtained by averaging the grain diameter/thickness ratio in all the tabular grains. However, according to a simpler method, it can also be determined as the ratio between the average diameter of all the tabular grains and the average thickness of all the tabular grains. The ratio of the tabular grains to the projection area of all the silver halide grains in the silver halide emulsion of this invention is 50% or more. It is more preferable that it be 80%, and it is far more preferable that it be 90% or more.

[0009] The diameter (equivalent circle diameter) of the tabular grain of the present invention is 0.3 to 20 μ m. It is preferable that it be 0.5 to 15 μ m, and further preferable that it be 0.5 to 10 μ m. The grain thickness is 0.5 μ m or less. It is preferable that it be 0.4 μ m, and it is further preferable that it be 0.06 to 0.3 μ m. The grain diameter and grain thickness of the present invention can be determined from the electron micrographs of grains as in the method disclosed in U.S.P. No. 4,434,226. That is, the measurement of the grain thickness can be easily achieved by evaporating metal along with latex for reference, from the oblique direction of the grain, measuring the length of the shadow on the electron micrograph, and then

THIS PAGE BLANK (USPTO)

performing a calculation with respect to the shadow of the latex.

[0010] The main surfaces of the tabular grains of the present invention are classified into (111) and (100). The tabular grain having (111) surfaces as the main surfaces is the generic name of a silver halide grain having one twin plane or two or more twin planes. The twin plane is the (111) surface in which ions at all the lattice points have a mirror-image relationship on the both sides of the surface. As viewed from above, the tabular grain is triangular, hexagonal or a shape obtained by rounding the triangle or the hexagon. The triangular tabular grain has triangular outer surfaces which are parallel to each other, the hexagonal tabular grain has hexagonal outer surfaces which are parallel to each other, and the rounded tabular grain has outer surfaces which has rounded corners and which are parallel to each other.

[0011] As methods for forming the (111) main surface type tabular grains, U.S. Patents No. 4,434,226, No. 4,439,520, No. 4,414,310, No. 4,433,048, No. 4,414,306 and No. 4,459,353, etc. disclose methods for forming the grains and techniques for using them. As disclosed in Jpn. Pat. Appln. KOKAI Publication No. 6-214331, after a nucleus is formed, and a seed crystal

THIS PAGE BLANK (USPTO)

emulsion is obtained, conditions such as pH and pAg are determined in consideration of the growth, and silver and halogen solution are applied to grow it, thereby forming tabular grains. Furthermore, as a preferred method, silver halide particulates are applied to a reaction container for a protective colloid solution, instead of a silver-salt solution and a halide solution, to thereby form tabular grains. Techniques of this method are disclosed in U.S. patent No. 4,879,208, and Jpn. Pat. Appln. KOKAI Publications No. 1-183644, No. 2-4435, No. 2-43535 and No. 2-68538. Furthermore, as a method for supplying iodine ions in formation of the tabular grains, particulate silver iodide (the grain size of which is $0.1 \mu\text{m}$ or less, and preferably, $0.06 \mu\text{m}$) silver iodide may be applied. In this case, it is desirable to use the manufacturing method disclosed in U.S. patent No. 4,879,208 as the method for supplying silver iodide particulates.

[0012] It is preferable that this invention be used as the manufacturing method of monodisperse tabular grains. Jpn. Pat. Appln. KOKAI Publication No. 63-11928 and Jpn. Pat. Appln. KOKOKU Publication No. 5-61205 disclose monodisperse hexagonal tabular grains, and Jpn. Pat. Appln. KOKAI Publication No. 1-131541 discloses circular monodisperse

THIS PAGE BLANK (USPTO)

tabular grains. Furthermore, Jpn. Pat. Appln. KOKAI Publication No. 2-838 discloses an emulsion in which tabular grains each having two twin crystal surfaces parallel to the main surface occupy 95 % or more of the entire projection area, and the size distribution of the tabular grains is monodisperse. European patent No. 514742A discloses a tabular grain emulsion in which the variation coefficient of the size of the grains prepared by using polyalkylene oxide block polymer is 10% or less.

[0013] The present invention is suitable as the method for forming silver chloride (111) tabular grains or (111) tabular grains having silver chloride at a high content by percentage. The tabular grains are disclosed in the following patents: U.S. patents No. 4,414,306, No. 4,400,463, No. 4,713,323, No. 4,783,398, No. 4,962,491, No. 4,983,508, No. 4,804,621, No. 5,389,509, No. 5,217,858, and No. 5,460,934.

[0014] The present invention is suitable as the method for forming high silver bromide (111) tabular grains. The tabular grains are described in the following patents: U.S. patents No. 4,425,425, No. 4,425,426, No. 4,434,226, No. 4,439,520, No. 4,414,310, No. 4,433,048, No. 4,647,528, No. 4,665,012, No. 4,672,027, No. 4,678,745, No. 4,684,607, No. 4,593,964,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

No. 4,722,886, No. 4,722,886, No. 4,755,617, No. 4,755,456, No. 4,806,461, No. 4,801,522, No. 4,835,322, No. 4,839,268, No. 4,914,014, No. 4,962,015, No. 4,977,074, No. 4,985,350, No. 5,061,609, No. 5,061,616, No. 5,068,173, No. 5,132,203, No. 5,272,048, No. 5,334,469, No. 5,334,495, No. 5,358,840 and No. 5,372,927.

[0015] The present invention is suitable as the method for forming (100) tabular grains. The grains are disclosed in the following patents: U.S. patents No. 4,386,156, No. 5,275,930, No. 5,292,632, No. 5,314,798, No. 5,320,938, No. 5,319,635 and No. 5,356,764, European patents No. 569,971 and No. 737,887, and Jpn. Pat. Appln. KOKAI Publications No. 6-308648 and No. 9-5911.

[0016] As the halogen composition, silver bromide iodide, silver bromide chloro iodide, silver chloride iodide, silver chloride iodide, silver bromo chloride, and silver chloride are provided. The structure of the halogen composition of the tabular grains in the present invention can be recognized by a combination of X-ray diffraction, an EPMA (otherwise known as XMA) method (a method in which silver halide grains are subjected to electronic line scanning, to thereby detect the silver halide composition), and ESCA (a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

method in which photoelectrons from grain surfaces due to radiation of X-rays are split), etc. The grain surface of the present invention means a region from the surface to a depth of about 50 Å, and in general, the halogen composition can be measured by the ESCA method. The inside of the grain means an area other than the above surface region.

[0017] The gelatin used in the present invention is alkali-treated bone gelatin, having molecular weight distribution such that 30 percent or more of the gelatin, preferably, 35 percent or more thereof is constituted by a component having a molecular weight of 280,000 or more. The gelatin is obtained, by decomposing the collagen structure with alkali or acid to impart water solubility. The lime processed gelatin is formed of sub α (a low molecular weight), α (molecular weight of 100,000), β (molecular weight of 200,000), γ (molecular weight of 300,000), and a large macromolecule portion (void; more than a molecular weight of 300,000). Their component ratio, i.e., molecular weight distribution, is measured by the internationally determined PAGI method. When lime processed gelatin having an isoelectric point of 5.0 is measured, the molecular weight is 280,000 or more, and the sum of γ and the void constitutes 21 percent of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

the entire gelatin. It is preferable for the gelatin of the present invention that the above sum of γ and the void constitute 30 percent or more, it is more preferable that it constitute 35 percent, and it is far more preferable that it constitute 37 percent or more.

[0018] The methods for manufacturing the gelatin in the present invention are generally classified into the following two:

1. One of the two is a method in which cross-linking of gelatin is not performed. The lime processed gelatin is formed as follows: calcium is removed from ingredient bone, and the bone is continuously subjected to liming to loosen the collagen structure. Thereafter, it is extracted with hot water, and then dried. In general, the extraction is performed at 1 to 7 stages, and the extraction temperature is gradually increased from the first one of the stages. In this case, the molecular weight distribution of the formed gelatin can be controlled by adjusting the extraction temperature and time. The gelatin of the present invention can be prepared in consideration of the above extraction condition.

- [0019] 2. The other method is a method in which a gelatin cross-link agent is used. The gelatin used in the present invention is cross-linked

THIS PAGE BLANK (USPTO)

gelatin. As the cross-link methods, there are two methods, i.e., a method in which gelatin molecules are cross-linked by an enzyme, and a method in which a cross-link agent is applied, providing chemical bonds between gelatin molecules, as a result of which the gelatin molecules are cross-linked. With respect to the representative method of the method using enzymes in the present invention, the gelatin cross-linked by transglutaminase will be discussed. The transglutaminase enzyme can cross-link gelatin which is protein, due to its function of catalyzing acyl metastasis reaction between kinds of primary amines and γ -carboxyamido group of glutamine residue. As transglutaminase, there are transglutaminase of animal origin, transglutaminase of plant origin, and transglutaminase of microorganism origin. For example, transglutaminase of animal origin is transglutaminas extracted from the blood and internal organ of a mammal such as the liver of a guinea pig, transglutaminase of plant origin is transglutaminas extracted from a pea, and transglutaminase of microorganism origin is transglutaminas extracted from actinomycete. In the present invention, transglutaminase of any origin can be preferably used if it assumes transglutaminase activity. As the gelatin of the present invention, gelatin

THIS PAGE BLANK (USPTO)

cross-linked by the above enzyme is particularly preferable.

[0020] As transglutaminase of the present invention, even transglutaminase can be preferably used which is subjected to synthesis according to any of, e.g., the method of Clark et al. (Archives of Biochemistry and Biophysics, 79, 338 [1959]), that of Connel et al. (J. Biological Chemistry, 246, [1971]), that of Jpn. Pat. Appln. KOKAI Publication No. 4-207149, and that of Jpn. Pat. Appln. KOKAI Publication No. 6-30770. As the transglutaminase prepared according to those methods, the trade name "AKUTEBA" (made by Ajinomoto Co., Ltd.) is provided. The transglutaminase activity of the present invention can be measured by reacting benzyloxycarbonyl L-glutaminyglycine and hydroxybenzoicamine with each other, and then determining the amount of generated hydroxamic acid. The transglutaminase activity in which hydroxamic acid of 1×10^{-6} mole is generated per minute in the above measurement is determined as one unit. Although the following varies in accordance with the used gelatin, it is preferable that transglutaminase of the present invention be applied to generate hydroxamic acid of 1×10^{-6} mole or more for gelatin of 1g, and particularly preferable that it be to generate hydroxamic acid of $1 \times$

THIS PAGE BLANK (USPTO)

10^{-5} mole or more.

THIS PAGE BLANK (USPTO)